COMPOSITION FOR ORGANIC ANTIREFLECTION FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number:

JP2002097231

Publication date:

2002-04-02

Inventor:

HONG SUNG-EUN; JUNG MIN-HO; JUNG JAE-CHANG; JUN

SUU RII; BAIK KI-HO

Applicant:

HYNIX SEMICONDUCTOR INC

Classification:

- international:

C08F220/36; G03F7/09; C08F220/00; G03F7/09; (IPC1-7):

C08F220/36; C08F220/14; C08F220/26; C08F220/32; C09D5/32;

C09D133/00; G03F7/11; H01L21/027

- european:

C08F220/36; G03F7/09A Application number: JP20010200770 20010702

Priority number(s): KR20000037271 20000630

Also published as:

US6599678 (B2) US2002127789 (A1) GB2364317 (A)

DE10133717 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2002097231

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film using a specific polymer so as to use it in the process of forming a hyperfine pattern, eliminating a standing wave resulting from optical properties of an under-film layer applied on a wafer and thickness variation of a photoresist layer, and CD(critical dimension) variation deriving from reflection and the under-film, forming a stable hyperfine pattern, this brings heightening yield of a product thereby and, also, enables it to vary its k value optionally, different from that of conventional organic antireflection films. SOLUTION: Compounds characterized by having a basic structure represented by chemical formula 3 or 4, an organic antireflection polymer having the structure represented by chemical formula 1 applying the basic structure and a method for producing the same, a composition for the antireflection film containing the antireflection polymer and a method for producing the antireflection film using the composition are provided.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound which has the structure of the chemical formula [-izing 1] shown below. [Formula 1]

$$\begin{pmatrix}
R^{a} & R^{b} \\
R^{a} & R^{b}
\end{pmatrix}_{i} \begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{i} & R_{i} \\
R_{i} & R_{i}
\end{pmatrix}_{i}$$

(It Rd(s). In the above-mentioned formula, Ra thru/or Rd do not have hydrogen or a methyl group, and Ra, and) R1 thru/or R9, respectively -H, -OH, -OCOCH3, -COOH, - the alkyl of CH2OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain or alkoxy alkyl, and l, m and n show the integer of 1-5, and wx, y, and z show the mole fraction of 0.01-0.99, respectively. [Claim 2] For Ra and Rb, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, hydrogen, and RC and Rd are [hydrogen, and l, m and n of a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 2, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively - 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 3] For Ra and Rb, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, hydrogen, and RC and Rd are [hydrogen, and l, m and n of a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 3, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 4] For Ra, Rb, and RC, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, hydrogen and Rd are [hydrogen, and 1, m and n of a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 2, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 5] For Ra, Rb, and RC, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, hydrogen and Rd are [hydrogen, and l, m and n of a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 3, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 6] For Ra, Rb, and RC, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, hydrogen and Rd are [hydrogen, and l, m and n of a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 4, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl acrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 7] For Ra, RC, and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group and Rb are [hydrogen, and l, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 2, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 8] For Ra, RC, and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group and Rb are [hydrogen, and 1, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 3, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 9] For Ra, RC, and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group and Rb are [hydrogen, and 1, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 4, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate].

[Claim 10] For Ra and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group, and Rb and RC are [hydrogen, and l, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 2, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 11] For Ra and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group, and Rb and RC are [hydrogen, and 1, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 3, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl IMINECHIRU methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 12] For Ra and Rd, in the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1, a methyl group, and Rb and RC are [hydrogen, and 1, m and n of hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R9] 2, 4, and 1, respectively. wx, y, and z -- respectively -- 0.3, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 2 and 0.2 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl acrylate methyl methacrylate].

[Claim 13] The manufacture approach of the compound shown in claim 1 term characterized by putting in and carrying out the polymerization reaction of the initiator after making 9-anthracene

MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, a glycidyl alkyl acrylate system monomer, and a methyl methacrylic rate system monomer react in a solvent with the chemical formula [-izing 1] of a publication.

[Claim 14] Said solvent is the manufacture approach according to claim 13 characterized by the gap chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or using one or more sorts.

[Claim 15] Said initiator is the manufacture approach according to claim 13 characterized by the gap chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril, acetyl peroxide, lauryl peroxide, and t-butyl peroxide, or being one or more sorts.

[Claim 16] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 13 characterized by being carried out at 50 thru/or 90 degrees C.

[Claim 17] The constituent for antireflection films characterized by including both either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of the following chemical formula [-izing 2].

[Formula 2]

(In the above-mentioned formula, R10 and R11 show branched chain or the alkyl group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out, and R12 shows hydrogen or a methyl group, respectively)

[Claim 18] Either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] are included. An anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-anthracene triol, An anthra flavone acid, 9-anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2amino-7-methyl-5-oxo-- 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, A 1aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, An anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative, The constituent the gap chosen from the group who consists of a 9-carboxyl anthracene derivative and a 1-carboxyl anthracene derivative, or for the antireflection films containing one or more sorts of compounds according to claim 17. [Claim 19] After dissolving either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] in an organic solvent, Independently this solution Or an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1, 2, 10-anthracene triol, an anthra flavone acid, 9anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-oxo-- 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, A 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5dihydroxyanthraquinone, An anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative, The manufacture approach of the antireflection film characterized by applying to a lower layer and subsequently coming to carry out postbake after filtering the gap chosen from the group who consists of a 9-car RUBOKI sill anthracene derivative and a 1-carboxyl anthracene derivative, or the solution which added one or more compounds.

[Claim 20] Said organic solvent is the manufacture approach according to claim 19 characterized by being chosen from the group who consists of ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, and using said organic solvent using said organic solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection film resin.

[Claim 21] The temperature at the time of said postbake is the manufacture approach according to claim 19 characterized by being 100-300 degrees C.

[Claim 22] The semiconductor device characterized by being manufactured using either of the constituents for antireflection films according to claim 17 or 18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic acid-resisting compound which can overly be used at the time of detailed pattern formation and its manufacture approach of 64M, 256M, 1G, and 4GDRAM especially about the organic substance for acid resisting from which the echo of a lower membrane layer can be prevented and the standing wave (standing wave) by change of the thickness of light and the photoresist itself which uses the photoresist for lithography which used 248nm KrF and 193nm ArF can overly be removed in a detailed pattern formation process. Moreover, this invention relates to the acid-resisting constituent containing such an organic acid-resisting compound, the antireflection film using this, and its manufacture approach.

[Description of the Prior Art] With the formation process of a detailed pattern, fluctuation of CD (critical dimension) by the standing wave by fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wafer and dimming film thickness, reflective notching (reflective notching), and the diffracted light and the reflected light from the lower film overly takes place impossibly among the production process of a semi-conductor. Therefore, installation of the antireflection film which introduces the organic substance which absorbs light good in the wavelength range of the light used in the source of exposure, and enables it to prevent an echo by the lower membrane layer has been proposed. [0003] An antireflection film is classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used, or is classified into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film according to the device (mechanism). In the formation process of the detailed pattern using I-line (I-line) of 365nm wavelength, the inorganic system antireflection film was mainly used, as absorbent system, TiN and non-fixed form carbon (Amorphous C) have been used, and SiON has mainly been used as an interference system. [0004] Although SiON has overly mainly been used as an inorganic system with the formation process of a detailed pattern, since the matter which controls the interference phenomenon in 193nm using KrF light which is the light source is not announced yet in the case of the inorganic system antireflection film, efforts to use an organic system compound as an antireflection film continue in recent years. [0005] An organic antireflection film requires the following basic conditions.

[0006] The phenomenon in which a solvent dissolves and a photoresist separates should not happen in the case of process application in the first place. It needs to be designed so that the shaping film may make the structure of cross linkage for that purpose, and a chemical must not arise as a by-product in this case.

[0007] There must not be [second] no receipts and payments of the acid from an antireflection film or the amine equalization study matter. It is because there should be an inclination which a footing (footing) phenomenon produces when undercutting (undercutting) occurs on the underside of a pattern and bases, such as an amine, shift on the other hand if an acid shifts from the antireflection film.

[0008] Since a photoresist layer is used as a mask and an etching process can be performed [third]

effectively, the antireflection film must have a quick etch rate compared with a upside photoresist layer. [0009] According to the fourth, the antireflection film should fully achieve the duty as an antireflection film also with the thin film as much as possible.

[0010] Moreover, the polymer with which the existing organic antireflection film contained the chromophore in the first place, the cross linking agent (single molecule object) which carries out each-other bridge formation of this, and an additive (heat strange oxidizer), Or although crosslinking reaction is [second] itself possible and it is roughly divided with two kinds of gestalten, the polymer containing a chromophore, and an additive (heat strange oxidizer) Since the content of a chromophore is decided by the ratio designed at the time of a polymerization reaction, accommodation of k value is almost impossible for the organic antireflection film of two kinds of said gestalten, and in order to change k value, it has the trouble which must be compounded again.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve the above-mentioned trouble, this invention has the object in offering the new polymer for antireflection films and its manufacture approach, and the antireflection film which used said polymer and its manufacture approach.

[Means for Solving the Problem] In this invention, the basic structure expression of the compound used for an organic antireflection film was expressed with the following chemical formula [-izing 3] and the chemical formula [-izing 4].

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & C \\
R^{0} & C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R^{0} & R^{0} \\
R^{0} & R^{0}
\end{bmatrix}$$

[Formula 4]

[0013] Moreover, in order to manufacture the compound of said chemical formula [-izing 3], this invention offers the compound expressed with the following chemical formula [-izing 5]. [Formula 5]

$$\begin{array}{c} R \\ R_2C = C \\ C = O \\ \begin{pmatrix} R_3 - C - R_h \end{pmatrix}_t \\ \begin{pmatrix} R_4 - R_4$$

[0014] In the above-mentioned formula [-izing 3] thru/or [-izing 5] Ra thru/or Rd, respectively Hydrogen or a methyl group, ** [there are not Ra thru/or Rd and R1] R9, respectively -H, -OH, -OCOCH3, -COOH, -l, m, and n show the integer of 1-5, and wx, y, and z show the mole fraction of 0.01-0.99 for the alkyl or alkoxy alkyl of CH2OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, respectively. Moreover, it reaches R10. R11 shows branched chain or the alkyl group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out, and R12 shows hydrogen or a methyl group, respectively. [0015] After the compound of said chemical formula [-izing 4] carries out the polymerization of the acrolein (METO) and manufactures the Pori (METO) acrolein, as a result of being manufactured, it makes an object react with a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10, and is manufactured.

[0016] the bottom of the vacua after melting an acrolein (METO) to an organic solvent and adding a polymerization initiator first in more detail here -- the temperature of 60 thru/or 70 degrees C -- the result 4 thru/or after carrying out a polymerization reaction for 6 hours -- an object -- a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10 -- a trifluoromethyl sulfinic acid -- a catalyst -- carrying out -- ordinary temperature -- 20 -- or it is made to react for 30 hours and manufactures.

[0017] The organic solvent in said manufacture process A tetrahydrofuran (THF), A cyclohexanone, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, It is desirable to mix and use either which was chosen from the group who consists of dioxane, a methyl ethyl ketone, benzine, toluene, and Zylene, or more than it. A polymerization initiator 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru), benzoyl peroxide, It is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of acetyl peroxide, lauryl peroxide, t-butyl par acetate, t-butyl hydroperoxide, and di-t-butyl peroxide. Moreover, as for said carbon number 1 thru/or the alkyl alcohol of 10, it is desirable to use a methanol or ethanol. [0018] As for the compound of said chemical formula [-izing 4], it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of a compound of the following chemical formula [-izing 6] thru/or a chemical formula [-izing 9].

нзсо оснз

[Formula 7]

[0019] Under existence of other polymers which have an alcoholic radical, and an acid, hardening is very good and the compound of said chemical formula [-izing 6] thru/or a chemical formula [-izing 9] occurs.

[0020] The compound expressed with said chemical formula [-izing 3] concerning this invention 9-anthracene MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, Although the polymerization reaction of the initiator can be put in and carried out, it can manufacture and a common organic solvent can be used as said solvent at this time after making a glycidyl alkyl acrylate system monomer and a methyl acrylate system monomer react in a solvent It is desirable the gap chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or to use one or more sorts. Moreover, although a general radical initiator can be used as said initiator, it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril, acetyl peroxide, and t-butyl peroxide. Moreover, as for said polymerization reaction, it is desirable to be carried out at 50 thru/or 90 degrees C, and, as for the mole ratio of each monomer, 0.01-0.99 are desirable.

[0021] Moreover, the antireflection film constituent characterized by this invention including either of the compounds which have the structure of said chemical formula 1, and either of the compounds which have the structure of said chemical formula 2 is offered.

[0022] Furthermore, this invention includes either of the compounds which have the structure of said chemical formula 1, and either of the compounds which have the structure of said chemical formula 2. An anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-anthracene triol, An anthra flavone acid, 9-anthra aldehyde oxime, 9-anthra aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-oxo-- 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, A 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, An anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 10], The gap or one or more sorts of compounds which be chosen from the group (henceforth an "anthracene derivative group") who consists of a 9-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 11], and a 1-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 12] It includes and the constituent for antireflection films which changes is offered. [Formula 10]

[0023] ** [there is no R1 in the above-mentioned formula] R5 shows the alkyl or alkoxy alkyl of -H, -OH, -CH2OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, respectively.

[0024] After this invention dissolved either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4] in the organic solvent, After filtering the gap be independent or choose this solution from said anthracene derivative group, or the solution which added one or more sorts of compounds, it applies to a lower layer and the manufacture approach of the antireflection film characterized by carrying out hard baking subsequently and changing is offered. At this time, as for said organic solvent, it is desirable to use what was chosen from the group who consists of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, and to use said solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection-film resin, and, as for the temperature at the time of hard baking, it is desirable that it is 100-300 degrees C.

[0025] Furthermore, the semiconductor device characterized by manufacturing this invention using either of the constituents for antireflection films concerning this invention is offered.

[0026] This invention constituted as mentioned above compounded the monomer which has a chromophore with a large absorbance so that the wavelength which is 248nm may be sufficient as the polymer itself and it can absorb first. Next, in order to give a moldability, airtightness, and solubility-proof to the organic antireflection film, the epoxy group was introduced after coating so that crosslinking reaction could occur at the time of postbake, and the 1st polymer (compound which has the structure of said chemical formula [-izing 3]) of the macromolecule which can construct a bridge by this was compounded. Moreover, the 2nd polymer (compound which has the structure of a chemical formula

[-izing 4]) of the new macromolecule which can react with the alcoholic radical in resin and can have a crosslinking bond is compounded, and it mixes with said 1st polymer, and enables it to form a bridge formation object by thermal reaction. Moreover, introduced methacrylate in the 1st polymer and hydrophobicity was made to increase, and it designed so that EBR (Edge Bead Removal) might be promoted.

[0027] Since especially the cross linking agents used by this invention were designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, they can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of said 1st polymer.

[0028] Moreover, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Furthermore, since it undercutting and a footing set and there is not only nothing, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of pattern formation, compared with the photoresist film, it has a good etch rate at the time of etching, and, thereby, etch selectivity was made to increase.

[0029]

[Formula 13]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable example of this invention is explained. This example does not limit the access range of this invention, and is merely shown as instantiation. [0030] Example 1: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. Filter this solution, after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, and it is made to dry after termination of a reaction, and the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate--(2hydroxyethyl acrylate) glycidyl methacrylate-methyl methacrylate like-izing 13]] is obtained (yield: 80%).

[0031] Example 2: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2

and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate--(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methacrylate-methyl methacrylate like-izing 14]] will be obtained (yield: 79%). [Formula 14]

[0032] Example 3: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate--(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl acrylate-methyl methacrylate like-izing 15]] will be obtained (yield: 81%). [Formula 15]

[0033] Example 4: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate--(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl acrylate-methyl methacrylate like-izing 16]] will be obtained (yield: 79%). [Formula 16]

[0034] Example 5: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate--(4-hydroxy butyl acrylate) glycidyl acrylate-methyl methacrylate like-izing 17]] will be obtained (yield: 80%). [Formula 17]

[0035] Example 6: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate--(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl methacrylate-methyl methacrylate like-izing 18]] will be obtained (yield: 80%). [Formula 18]

[0036] Example 7: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C

temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate--(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methacrylate-methyl methacrylate like-izing 19]] will be obtained (yield: 78%). [Formula 19]

[0037] Example 8: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl methacrylate, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate--(4-hydroxy butyl acrylate) glycidyl methacrylate-methyl methacrylate like-izing 20]] will be obtained (yield: 81%). [Formula 20]

[0038] Example 9: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(2-hydroxyethyl acrylate) - 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate--(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl acrylate-methyl methacrylate like-izing 21]] will be obtained (yield: 79%).

[0039] Example 10: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(3-hydroxypropyl acrylate)-0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [a Pori [9-anthracene MECHIRUIMINECHIRU methacrylic rate--(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl acrylic rate-methyl methacrylic rate like-izing 22]] will be obtained (the rate of the yield: 81%).

[Formula 22]

[0040] Example 11: Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate -(4-hydroxy butyl acrylate)- 0.3 mols of manufacture 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers of glycidyl acrylate-methyl methacrylate], 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylates, 0.2 mols of glycidyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Next, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. And after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling a KISAN solvent to ethyl ether or normal, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate--(4-hydroxy butyl acrylate) glycidyl acrylate-methyl methacrylate like-izing 23]] will be obtained (yield: 80%). [Formula 23]

[0041] Example 12: Dissolve either of the polymers (resin) manufactured by the example 1 which has the structure of the manufacture chemical formula [-izing 3] of an antireflection film solution thru/or 11, and either of the polymers which have the structure of a chemical formula [-izing 4] in the solvent of propylene glycol methyl ether acetate. It is independent, or in this solution, it adds 0.1 to 30% of the weight, and the gap or one or more sorts of additives which be chosen from said anthracene derivative

group are thoroughly melted in it. next, this solution -- filtering -- a wafer top -- applying -- 100-300 degrees C -- 10 - 1000 seconds -- between hard baking is carried out. Then, the actinolite is applied on the formed antireflection film and the formation process of a detailed pattern is overly performed. [0042]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the cross linking agent used by this invention was designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, it can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of the 1st polymer.

[0043] Moreover, the antireflection film resin of this invention introduced methacrylate in the 1st polymer, made hydrophobicity increase, and it was designed so that EBR (Edge Bead removal) might be promoted by this, while being able to construct the bridge, since the absorbance in this wavelength contains the monomer which has a large chromophore and the epoxy group was contained so that the polymer itself could absorb 248nm wavelength.

[0044] Furthermore, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Moreover, since it undercutting and a footing not only do not start, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of pattern formation, compared with the photoresist film, it has a good etch rate at the time of etching, and, thereby, etch selectivity was made to increase.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-97231 (P2002-97231A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.7	識別記号	ΓI	テーマコード(参考)
C08F 220/36		C 0 8 F 220/36	2H025
220/14		220/14	4 J 0 3 8
220/26		220/26	4 J 1 O O
220/32		220/32	5 F 0 4 6
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	
	審查請才	き 有 請求項の数22 OL	(全 14 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧2001-200770(P2001-200770)	(71)出願人 501171995 株式会社ハイニ	ニックスセミコンダクター
(22)出顧日	平成13年7月2日(2001.7.2)		直利川市夫針呂牙美里山136

(72)発明者 サン ユン ホン

大韓民国 ギュンギードー セオナンーシ プンダンーグ イマエードン 141 プ ーンリム アパートメント 506-404

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機反射防止膜の組成物及びその製造方法

平成12年6月30日(2000.6.30)

(57) 【要約】

(32)優先日

(33)優先権主張国

特定の重合体を超微細パターン形成工程にお ける反射防止膜に使用し、ウェーハ上の下部膜層の光学 的性質及びフォトレジスト厚さ変動による定在波、反射 及び下部膜によるCD変動を除去し、安定した超微細パ ターンが形成でき、製品の収率が増大できるだけでな く、また既存の有機反射防止膜とは異なりk値が自由に

(31)優先権主張番号 2000-37271

韓国 (KR)

調節可能な反射防止膜を提供する。

【解決手段】 以下の化学式の基本構造を有することを 特徴とする化合物、これを利用した下記化学式1の構造 を有する有機反射防止重合体及びその合成方法、前記有 機反射防止重合体を含む反射防止膜の組成物、これを利 用した反射防止膜の製造方法である。

【化1】

*る化合物。

【特許請求の範囲】

以下に示す化学式 [化1] の構造を有す* 【請求項1】

(上記の式において、RaないしRdは水素またはメチル 基、RaないしRa、R1ないしRgはそれぞれーH、一O H、-OCOCH3、-COOH、-CH2OH、または 20 れる化合物において、 炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若し くは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアルキル、1、 m、nはそれぞれ1~5の整数、w、x、y、zはそれ ぞれ0.01~0.99のモル分率を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の化学式[化1]で表さ れる化合物において、

Ra、Rbはそれぞれ水素、Rc、Rdはそれぞれメチル 基、RaないしRd、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、 m、nはそれぞれ2、2、1で、w、x、y、zはそれ ぞれ0.3、0.3、0.2、0.2である請求項1に 30 記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルアクリラ ート(2-ヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシジル メタクリレートーメチルメタクリレート]。

【請求項3】 請求項1に記載の化学式[化1]で表さ れる化合物において、

Ra、Rbはそれぞれ水素、Rc、Rdはそれぞれメチル 基、RaないしRd、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、 m、nはそれぞれ2、3、1で、w、x、y、zはそれ ぞれ0.3、0.3、0.2、0.2である請求項1に 記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルアクリラ ート(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジ ルメタクリレートーメチルメタクリレート]。

【請求項4】 請求項1に記載の化学式[化1]で表さ れる化合物において、

Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、Rdはメチル基、Raな いしRo、RiないしRoはそれぞれ水素、1、m、nは それぞれ2、2、1で、w、x、y、zはそれぞれ0. 3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ リ[アントラセンメチルイミンエチルアクリラート(2-ヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシジルアクリラ

ートメチルメタクリレート]。

【請求項5】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表さ

Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、Rdはメチル基、Raな いしRa、R1ないしR9はそれぞれ水素、 l、m、nは それぞれ2、3、1で、w、x、y、zはそれぞれ0. 3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ リ[アントラセンメチルイミンエチルアクリラート(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジルアクリ ラートメチルメタクリレート]。

【請求項6】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表さ れる化合物において、

Ra、Rb、Rcはそれぞれ水素、Rdはメチル基、Raな いしRa、R1ないしR9はそれぞれ水素、1、m、nは それぞれ2、4、1で、w、x、y、zはそれぞれ0. 3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ リ[アントラセンメチルイミンエチルアクリラート(4-ヒドロキシブチルアクリラート)ーグリシジルアクリラ ートメチルメタクリレート]。

【請求項7】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表さ れる化合物において、

Ra、Rc、Rdはそれぞれメチル基、Rbは水素、Raな 40 いしRa、RiないしRoはそれぞれ水素、1、m、nは それぞれ2、2、1で、w、x、y、zはそれぞれ0. 3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ リ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー (2-ヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシジルメタ クリレートーメチルメタクリレート]。

【請求項8】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表さ れる化合物において、

Ra、Rc、Rdはそれぞれメチル基、Rbは水素、Raな いしRa、R1ないしR9はそれぞれ水素、1、m、nは

3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ リ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー (3-ヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジルメ タクリレートーメチルメタクリレート]。

【請求項9】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表さ れる化合物において、

Ra、Rc、Rdはそれぞれメチル基、Rbは水素、Raな いしRa、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、m、nは 3、0.3、0.2、0.2である請求項1に記載のポ 10 リ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー (4-ヒドロキシプチルアクリラート)ーグリシジルメタ クリレートーメチルメタクリレート]。

【請求項10】 請求項1に記載の化学式[化1]で表 される化合物において、

Ra、Rdはそれぞれメチル基、Rb、Rcはそれぞれ水 素、RaないしRa、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、 m、nはそれぞれ2、2、1で、w、x、y、zはそれ ぞれ0.3、0.3、0.2、0.2である請求項1に 記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリ レートー(2-ヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシ ジルアクリラートメチルメタクリレート]。

【請求項11】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表 される化合物において、

R®、Rdはそれぞれメチル基、Rb、Rcはそれぞれ水 素、RaないしRa、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、 m、nはそれぞれ2、3、1で、w、x、y、zはそれ ぞれ0.3、0.3、0.2、0.2である請求項1に 記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリ ラートー(3ーヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリ シジルアクリラートメチルメタクリレート]。

【請求項12】 請求項1に記載の化学式 [化1] で表 される化合物において、

Ra、Rdはそれぞれメチル基、Rb、Rcはそれぞれ水 素、RaないしRa、R1ないしRgはそれぞれ水素、1、 m、nはそれぞれ2、4、1で、w、x、y、zはそれ ぞれ0.3、0.3、0.2、0.2である請求項1に 記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリ レートー(4ーヒドロキシプチルアクリラート)ーグリシ ジルアクリラートメチルメタクリレート]。

【請求項13】 9-アントラセンメチルイミンアルキ ルアクリラート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリラ ート系単量体、グリシジルアルキルアクリラート系単量 体及びメチルメタクリルレート系単量体を溶媒中で反応 させた後、開始剤を入れて重合反応させることを特徴と する請求項1項に記載の化学式[化1]で示される化合 物の製造方法。

【請求項14】 前記溶媒は、テトラヒドロフラン、ト ルエン、ペンゼン、メチルエチルケトン及びジオキサン 用することを特徴とする請求項13に記載の製造方法。 【請求項15】 前記開始剤は、2、2ーアゾピスイソ ブチロニトリル、アセチルパーオキサイド、ラウリルパ ーオキサイド及び t ープチルパーオキサイドからなるグ ループから選択されたいずれか1種以上であることを特

【請求項16】 前記重合反応は、50ないし90℃で 行われることを特徴とする請求項13に記載の製造方

徴とする請求項13に記載の製造方法。

【請求項17】 前記化学式 [化1] の構造を有する化 合物の中のいずれかと、下記化学式 [化2] の構造を有 する化合物の中のいずれかを共に含むことを特徴とする 反射防止膜用の組成物。

【化2】

(上記の式において、R10および R11はそれぞれ分岐 鎖若しくは直鎖置換されたC1~C10のアルキル基、R 12は水素またはメチル基を示す)

【請求項18】 前記化学式 [化1] の構造を有する化 合物の中のいずれかと前記化学式 [化2] の構造を有す る化合物の中のいずれかを含み、アントラセン、9-ア ントラセンメタノール、9-アントラセンカルポニトリ ル、9-アントラセンカルボン酸、ジトラノール、1. 2,10-アントラセントリオール、アントラフラボン 30 酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アントラア ルデヒド、2-アミノ-7-メチル-5-オキソ-5H -[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラキノン -2-カルボン酸、1,5-ジヒドロキシアントラキノ ン、アントロン、9-アントリルトリフルオロメチルケ トン、9-アルキルアントラセン誘導体、9-カルボキ シルアントラセン誘導体、1-カルボキシルアントラセ ン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1種 以上の化合物を含む請求項17に記載の反射防止膜用の 40 組成物。

【請求項19】 前記化学式 [化1] の構造を有する化 合物の中のいずれかと前記化学式 [化2] の構造を有す る化合物の中のいずれかを有機溶媒に溶解させた後、こ の溶液を単独でまたはアントラセン、9-アントラセン メタノール、9ーアントラセンカルポニトリル、9ーア ントラセンカルボン酸、ジトラノール、1,2,10-ア ントラセントリオール、アントラフラポン酸、9ーアン トラアルデヒドオキシム、9-アントラアルデヒド、2 ーアミノー7ーメチルー5ーオキソー5Hー[1]ペンゾ からなるグループから選択されたいずれか1種以上を使 50 ピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1

.5

ーアミノアントラキノン、アントラキノンー2ーカルボン酸、1,5ージヒドロキシアントラキノン、アントロン、9ーアントリルトリフルオロメチルケトン、9ーアルキルアントラセン誘導体、9ーカールポキシルアントラセン誘導体が1ーカルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1つ以上の化合物を添加した溶液を濾過したのち、下部層に塗布し、次いでハードベークしてなることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項20】 前記有機溶媒は、エチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグルーブから選択され、前記有機溶媒を用いて、前記有機溶媒を反射防止膜樹脂の200~5000重量%の量で使用することを特徴とする請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】 前記ハードベーク時の温度は、100~300℃であることを特徴とする請求項19に記載の製造方法。

【請求項22】 請求項17又は請求項18に記載の反 20 射防止膜用組成物のいずれかを用いて製造されたことを 特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は248nm KrF および193nm ArFを用いたリングラフィー用フォトレジストを使用する超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止して光およびフォトレジスト自体の厚さの変化による定在液(standing wave)を除去することができる反射防止用有機物質に関するもので、特に、64M、256M、1G、4GDRAMの超微細パターン形成時に使用できる有機反射防止化合物およびその製造方法に関する。また、本発明はこのような有機反射防止化合物を含む反射防止組成物と、これを用いた反射防止膜およびその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体の製造工程中、超微細パターンの 形成工程ではウェーハ上の下部膜層の光学的性質および 減光膜厚さの変動による定在波、反射ノッチング(reflectivenotching)と、下部膜からの回折光および反射光 40 によるCD(critical dimension)の変動が不可避に起 こる。したがって、露光源で使用する光の波長帯におい て光を良好に吸収する有機物質を導入して下部膜層で反 射を防止できるようにする反射防止膜の導入が提案され てきた。

【0003】反射防止膜は使用される物質の種類によって無機系反射防止膜と有機系反射防止膜とに区分するか、その機構 (mechanism) によって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分類する。365nm波長のI-

線(I-line)を用いた微細パターンの形成工程では主に無機系反射防止膜が使用され、吸収系としてはTiNおよび無定型カーボン(Amorphous C)が、干渉系としては主にSiONが使用されてきた。

【0004】KrF光を用いる超微細パターンの形成工程では主に無機系としてSiONが使用されて来たが、無機系反射防止膜の場合は光源である193nmにおける干渉現象を制御する物質がまだ発表されていないので、近年では、反射防止膜として有機系化合物を使用する努力が続いている。

【0005】有機反射防止膜は次のような基本条件を要 すみ。

【0006】第一に、工程適用の際、フォトレジストが 溶媒によって溶解されて剥がれる現象が起こらないこ と。そのためには成形膜が架橋構造をなすように設計さ れる必要があり、この際の副産物として化学物質が生じ てはならない。

【0007】第二に、反射防止膜からの酸またはアミン 等化学物質の出入りがあってはならない。万一、反射防 止膜から酸が移行すれば、パターンの下面にアンダーカ ッティング(undercutting)が発生し、一方アミン等塩基 が移行すると、フッティング(footing)現象が生ずる傾 向があるからである。

【0008】第三に、フォトレジスト層をマスクとして 利用しエッチングプロセスを効果的に行い得るために、 反射防止膜は上部のフォトレジスト層に比べて速いエッ チング速度を持たなければならない。

【0009】第四に、従って、反射防止膜はできるだけ 薄膜でも十分に反射防止膜として役目を果たすべきであ 30 る。

【0010】また、既存の有機反射防止膜は、第一に、発色団を含有した重合体と、これを互い架橋させる架橋 剤(単分子物)及び添加剤(熱変酸化剤)、または、第二に、自ら架橋反応が可能で発色団を含有した重合体及び添加剤(熱変酸化剤)の2種類の形態で大きく分けられるが、前記2種類の形態の有機反射防止膜は重合反応時に設計された比率によって発色団の含有量が決まるので、k値の調節がほとんど不可能であり、k値を変化させるためには再び合成しなければならない問題点がある。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】前述の問題点を解決するために本発明は、新規な反射防止膜用重合体及びその製造方法と、前記重合体を用いた反射防止膜及びその製造方法を提供することにその目的がある。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明において、有機反射防止膜に使われる化合物の基本構造式を下記化学式 [化3]及び化学式[化4]で表した。

【化3】

【化4】

【0013】また、前記化学式 [化3] の化合物を製造するために本発明は、下記化学式 [化5] で表される化合物を提供する。

【化5】

$$H_{z}C = C$$

$$C = C$$

【0014】上記の式 [化3] ないし [化5] において、 R^a ないし R^d はそれぞれ水素またはメチル基、 R_a ないし R_d 、 R_1 ないし R_9 はそれぞれーH、-OH、 $-OCOCH_3$ 、-COOH、 $-CH_2OH$ 、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアルキルを、l、m、nはそれぞれ1~5の整数を、w、x、y、zはそれぞれ0.01~0.99のモル分率を示す。また、 R_{10} および R_{11} はそれぞれ分岐鎖若しくは直鎖置換された C_1 ~ C_{10} のアルキル基、 R_{12} は水素またはメチル基を示

す。

【0015】前記化学式 [化4] の化合物は(メト)アクロレインを重合させてポリ(メト)アクロレインを製造した後、製造された結果物を側鎖または主鎖置換された炭 素数1ないし10のアルキルアルコールと反応させて製造する。

【0016】より詳しくは、まず、(メト)アクロレインを有機溶媒に溶かして、ここに重合開始剤を添加した後、真空状態下で60ないし70℃の温度で4ないし6時間、重合反応させた後、その結果物に側鎖または主鎖置換された炭素数1ないし10のアルキルアルコールを、トリフルオロメチルスルフィン酸を触媒として常温で20ないし30時間反応させて製造する。

【0017】前記製造過程における有機溶媒は、テトラ 20 ヒドロフラン(THF)、シクロヘキサノン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、ベンジン、トルエン及びザイレンからなるグループから選択されたいずれかまたはそれ以上を混合して使用することが好ましく、重合開始剤は、2・2ーアゾビスイソプチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、tープチルパーアセテート、tープチルヒドロパーオキサイド及びジーtープチルバーオキサイドからなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。また、前記炭素数1ないし10のアルキルアルコールはメタノールまたはエタノールを使用することが好ましい。

【0018】前記化学式 [化4] の化合物は下記化学式 [化6] ないし化学式 [化9] の化合物からなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。 【化6】

50

【0019】前記化学式 [化6] ないし化学式 [化9] の化合物はアルコール基を有する他の重合体と酸の存在下で硬化が非常によく起きる。

【0020】本発明に係る前記化学式[化3]で表され る化合物は、9-アントラセンメチルイミンアルキルア クリラート系単量体、ヒドロキシアルキルアクリラート 系単量体、グリシジルアルキルアクリラート系単量体及 びメチルアクリラート系単量体を溶媒中で反応させた 後、開始剤を入れて重合反応させて製造し、この時、前 記溶媒としては、一般的な有機溶媒を使用することがで きるが、テトラヒドロフラン、トルエン、ペンゼン、メ チルエチルケトン及びジオキサンからなるグループから 選択されたいずれか1種以上を使用することが好まし い。また、前記開始剤としては、一般的なラジカル開始 剤を使用することができるが、2、2-アゾビスイソブ チロニトリル、アセチルパーオキサイド、tープチルパ ーオキサイドからなるグループから選択されたいずれか を使用することが好ましい。また、前記重合反応は、5 0ないし90℃で行われることが好ましく、各単量体の モル比は 0.01~0.99 が好ましい。

【0021】また、本発明は、前記化学式1の構造を有する化合物の中のいずれかと、前記化学式2の構造を有する化合物の中のいずれかを含むことを特徴とする反射

防止膜組成物を提供する。

【0022】更に、本発明は、前記化学式1の構造を有 する化合物の中のいずれかと前記化学式2の構造を有す る化合物の中のいずれかを含んでおり、アントラセン、 9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボ ニトリル、9ーアントラセンカルボン酸、ジトラノー ル、1,2,10-アントラセントリオール、アントラフ ラボン酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アン トラアルデヒド、2-アミノ-7-メチル-5-オキソ 10 - 5 H - [1] $\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$ カルポニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラ キノン-2-カルポン酸、1.5-ジヒドロキシアント ラキノン、アントロン、9-アントリルトリフルオロメ チルケトン、下記化学式 [化10] の9-アルキルアン トラセン誘導体、下記化学式 [化11] の9-カルボキ シルアントラセン誘導体及び下記化学式 [化12] の1 ーカルボキシルアントラセン誘導体からなるグループ (以下"アントラセン誘導体グループ"という) から選 択されたいずれか1種以上の化合物を含めて成る反射防 20 止膜用の組成物を提供する。

【化10】

【化11】

【化12】

【0023】上記の式において、R1ないし R5はそれぞれーH、-OH、-CH2OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖の 50 アルキルまたはアルコキシアルキルを示す。

40

11

【0024】本発明は、前記化学式[化3]の構造を有 する化合物の中のいずれかと前記化学式 [化4] の構造 を有する化合物の中のいずれかを有機溶媒に溶解させた 後、この溶液を単独でまたは前記アントラセン誘導体グ ループから選択されたいずれか1種以上の化合物を添加 した溶液を濾過したのち、下部層に塗布し、次いでハー ドベーキングして成ることを特徴とする反射防止膜の製 造方法を提供する。この時、前記有機溶媒は、エチルー 3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプ ロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコー 10 ルメチルエーテルアセテートからなるグループから選択 されたものを使用し、前記溶媒を反射防止膜樹脂の20 0~5000重量%の量で使用するのが好ましく、ハー ドベーキング時の温度は100~300℃であることが 好ましい。

【0025】更に、本発明は、本発明に係る反射防止膜 用組成物の中のいずれかを使用して製造されたことを特 徴とする半導体素子を提供する。

【0026】前述のように構成された本発明は、まず重 合体自体が248nmの波長でよく吸収できるように吸 20 光度が大きい発色団を有する単量体を合成した。次に、 有機反射防止膜に成形性、気密性、耐溶解性を与えるた めにコーティングの後、ハードベーク時架橋反応が起き ることができるようにエポキシ基を導入し、これによっ て、架橋できる高分子の第1重合体(前記化学式[化 3] の構造を有する化合物) を合成した。また、樹脂内 のアルコール基と反応して架橋結合を持つことができる 新たな高分子の第2重合体(化学式[化4]の構造を有 する化合物)を合成して、前記第1重合体と共に混合し て熱反応により架橋物を形成できるようにしたものであ る。また、第1重合体内にメタクリレートを導入して疎 水性を増加させ、EBR (Edge Bead Removal)が促進され るように設計した。

【0027】特に、本発明で用いた架橋剤らは、重合体 の形態で架橋反応において効率性が極大化されるように

設計したので、前記第1重合体の比率を調節することに よって、有機反射防止膜のk値を自由に調節することが 可能である。

12

【0028】また、本発明の反射防止膜樹脂は、ヒドロ カーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を有し、 ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解されない耐溶 解性を持つ。更に、パターン形成時、アンダーカッティ ング及びフッティングがおきないだけでなく、特にアク リラート系の高分子で形成されているので、エッチング 時フォトレジスト膜に比べて良好なエッチング速度を有 し、これにより、エッチング選択比を増加させた。

[0029]

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施例につ いて説明する。本実施例は本発明の権利範囲を限定する ものではなく、ただ例示として提示されたものである。 【0030】 実施例1:ポリ[9-アントラセンメチル イミンエチルアクリラートー(2-ヒドロキシエチルア クリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタ クリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート単量 体 0. 3 モル、2 ーヒドロキシエチルアクリラート 0. 3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、メチル メタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコ に入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフ ラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。そ れから、2,2-アゾビスイソプチルロニトリルを0. 1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で 60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反 応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマル ヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させ、下記 化学式 [化13] のようなポリ[9-アントラセンメチ ルイミンエチルアクリラートー (2-ヒドロギシエチル アクリラート)ーグリシジルメタクリラートーメチルメ タクリラート]の樹脂が得られる(収率:80%)。

【化13】

【0031】実施例2:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート-(3-ヒドロキシブロピルアクリラート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート単量体0.3モル、3-ヒドロキシプロピルアクリラート0.3モル、グリシジルメタクリレート0.2モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾピスイソブチルロニトリル*

*を0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化14]のようなポリ[9ーアントラセンメチルイミンエチルアクリラートー(3ーヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:79%)。

【化14】

【0032】実施例3:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート単量 体0.3モル、2-ヒドロキシエチルアクリラート0. 3モル、グリシジルアクリラート0.2モル、メチルメ タクリレート 0. 2 モルを 5 0 0 m 1 の丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン 3 0 0 gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2 ーアゾピスイソブチルロニトリルを 0. 1 g~3. 0 g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で 6 0 ℃ないし 7 5 ℃温度で 5~2 0 時間反応させる。反応 の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルへ

15

キサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下 記化学式 [化15] のようなポリ[9-アントラセンメ チルイミンエチルアクリラート- (2-ヒドロキシエチ* *ルアクリラート)ーグリシジルアクリラートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:81%)。

16

【0033】実施例4:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート-(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート単量体0.3 モル、3-ヒドロキシプロピルアクリラート0.3 モル、グリシジルアクリラート0.2 モル、メチルメタクリレート0.2 モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾピスイソプチルロニトリルを

20※0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化16]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラートー(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジルアクリラートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:79%)。

【化16】

【0034】実施例5:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート-(4-ヒドロキシブチルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート単量体0.3モル、4-ヒドロキシブチルアクリラート0.3モル、グリシジルアクリラート0.2モル、メチルメ 50 タクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに 入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2ーアゾピスイソブチルロニトリルを0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルへ*

*キサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式 [化17] のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリラート- (4-ヒドロキシブチルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:80%)。

18

【0035】実施例6:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.3 モル、2-ヒドロキシエチルアクリラート0.3 モル、グリシジルメタクリレート0.2 モル、メチルメタクリレート0.2 モルを500mlの丸底フラ 30スコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾビスイソブチルロニトリル ※

※を0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルへキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化18]のようなポリ[9ーアントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー(2ーヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:80%)。

2,2-アゾビスイソブチルロニトリル ※

(CH₃)
(CH₂)
(CH₂)
(CH₂)
(CH₂)
(CH₃)

【化18】

【0036】実施例7:ポリ[9-アントラセンメチル 50 イミンエチルメタクリレート-(3-ヒドロキシブロビ

ルアクリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチル メタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体 0.3 モル、3-ヒドロキシブロピルアクリラート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン 300 gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを 0.1 g~3.0 g入れた後、前記混合物を窒素雰囲*10

*気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルへキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式 [化19] のようなポリ[9ーアントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー (3ーヒドロキシプロピルアクリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:78%)。

20

【化19】

【0037】実施例8:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリラート)-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体 0.3 モル、4-ヒドロキシブチルアクリラート 0.3 モル、グリシジルメタクリレート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン 300 gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾビスイソブチルロニトリル

を 0.1 g~3.0 g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で 60℃ないし75℃温度で 5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノ 30 ルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式 [化 20] のようなポリ[9ーアントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー (4ーヒドロキシブチルアクリラート)ーグリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:81%)。

【化20】

【0038】実施例9:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体 0.3 モル、2-ヒドロキシエチルアクリラート 0.3 モル、グリシジルアクリラート 0.2 モル、メチルメタクリレート 0.2 モルを 500 mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン 300 gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾビスイソプチルロニトリルを

*0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノ20 ルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化21]のようなポリ[9ーアントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー(2ーヒドロキシエチルアクリラート)ーグリシジルアクリラートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:79%)。

【化21】

【0039】実施例10:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)-グリシジルアクリラート-メチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単 0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気量体0.3モル、3-ヒドロキシプロピルアクリラート 下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させ 0.3モル、グリシジルアクリラート0.2モル、メチ 50 る。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノ

ルメタクリレート 0. 2 モルを 5 0 0 m 1 の丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン 3 0 0 gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾピスイソプチルロニトリルを0. 1 g~3. 0 g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で 6 0℃ないし 7 5 ℃温度で 5~2 0 時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたは 1

24

ルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式 [化22] のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリルレートー (3-ヒドロキシプロピルアクリラート)-グリシジルアクリル *

*レートーメチルメタクリルレート]の樹脂が得られる(歩留り率:81%)。

【化22】

【0040】実施例11:ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリラート)ーグリシジルアクリラートーメチルメタクリレート]の製造

9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.3モル、4-ヒドロキシブチルアクリラート0.3モル、グリシジルアクリラート0.2モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。次に、予め準備したテトラヒドロフラン300gを撹拌させながら前記混合物に加える。それから、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを

※0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルへキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式[化23]のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリラート)ーグリシジルアクリラートーメチルメタクリレート]の樹脂が得られる(収率:80%)。

30 【化23】

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH$$

【0041】実施例12:反射防止膜溶液の製造 化学式[化3]の構造を有する実施例1ないし11によ り製造された重合体(樹脂)のいずれかと化学式[化4]

の構造を有する重合体の中のいずれかをプロピレングリコールメチルエーテルアセタートの溶媒に溶解する。こ 50 の溶液に、単独でまたは前記アントラセン誘導体グルー 25

プから選択されたいずれか1種以上の添加剤を0.1~ 30重量%添加して完全に溶かす。次に、この溶液を濾 過してウェーハ上に塗布し、100~300℃で10~ 1000秒の間ハードベーキングする。その後、形成さ れた反射防止膜の上に、感光物質を塗布して超微細パタ ーンの形成工程を行う。

[0042]

【発明の効果】以上のように、本発明で用いた架橋剤 は、重合体の形態で架橋反応において効率性が極大化さ ことによって、有機反射防止膜のk値を自由に調節する ことが可能である。

【0043】また、本発明の反射防止膜樹脂は、重合体 自体が248nm波長を吸収可能なように、該波長にお ける吸光度が大きい発色団を有する単量体を含んでお り、エポキシ基が含まれているので、架橋できると共 に、第1重合体内にメタクリレートを導入して疎水性を 増加させ、これによって、EBR (Edge Bead removal)が 促進されるように設計した。

【0044】更に、本発明の反射防止膜樹脂は、ヒドロ カーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を持って おり、ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解されな い耐溶解性を持っている。又、パターン形成時、アンダ れるように設計したので、第1重合体の比率を調節する 10 ーカッティング及びフッティングがおこらないだけでな く、特にアクリラート系の高分子で形成されているの で、エッチング時フォトレジスト膜に比べて良好なエッ チング速度を有し、これにより、エッチング選択比を増 加させた。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記 号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 133/00		C 0 9 D 133/00	
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G03F 7/11	5 0 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			574

(72)発明者 ミン ホー ユン 大韓民国 キュンギードー イーチョンー シ ジュンポードン スンキュン アパー トメント 205-1102

(72)発明者 ジャエ チャン ユン 大韓民国 キュンギードー イーチョンー シ ダエワルーミュン サドンーリ ヒュ ンダイ アパートメント 107-1304

(72)発明者 ジュン スー リー 大韓民国 キュンギードー イーチョンー シ プパルーエウプ シンハーリ サミク アパートメント 103-302

(72)発明者 キー ホー バイク

大韓民国 キュンギードー イーチョンー シ ジュンポードン ダエウー アパート メント 203-402

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 DA34

4J038 CG141 CH031 CH081 CH121 CH171 CH191 DB221 NA19 PB09

4J100 AA01P AA15P AL03S AL08P ALOSQ ALOSR ALOSQ AL10R BA03P BA030 BA16P BA160 BA22P BA220 BA27P BC48P BC54R

5F046 PA07